

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際公開

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



10/532357



(43) 国際公開日  
2004 年 5 月 6 日 (06.05.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/037470 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: B22F 9/24 町大字東長原字長谷地 1 1 1 キャボットスーパーメタル株式会社内 Fukushima (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/013491
- (22) 国際出願日: 2003 年 10 月 22 日 (22.10.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2002-306725  
2002 年 10 月 22 日 (22.10.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): キャボットスーパーメタル株式会社 (CABOT SUPERMETALS K.K.) [JP/JP]; 〒105-0002 東京都港区愛宕 1-3-4 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 片岡 英二 (KATAOKA, Eiji) [JP/JP]; 〒969-3431 福島県河沼郡河東町大字東長原字長谷地 1 1 1 キャボットスーパーメタル株式会社内 Fukushima (JP). 高山 幸一 (TAKAYAMA, Kouichi) [JP/JP]; 〒969-3431 福島県河沼郡河東町大字東長原字長谷地 1 1 1 キャボットスーパーメタル株式会社内 Fukushima (JP). 小田 幸男 (ODA, Yukio) [JP/JP]; 〒969-3431 福島県河沼郡河東
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: NIOBIUM POWDER, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME AND SOLID ELECTROLYTIC CAPACITOR THEREFROM

(54) 発明の名称: ニオブ粉末およびその製造方法、並びにそれを用いた固体電解コンデンサ

(57) Abstract: Niobium powder from which a niobium capacitor of excellent electrical properties can be manufactured. The niobium powder when formed into a sintered body of 3.15 to 3.9 g/cm<sup>3</sup> density exhibits a capacitance (CV value at a formation voltage of 20 V) ranging from 80 to 240 kCV/g and a CV retention of 57% or higher. With respect to the production of the niobium powder, the employed potassium niobate fluoride has a water content of 1000 ppm or less as determined from the amount of water generated upon heating at 600°C according to the Karl Fischer method.

(57) 要約: 電気特性に優れたニオブコンデンサの製造が可能であるニオブ粉末を提供する。本発明のニオブ粉末は、密度が 3.15~3.9g/cm<sup>3</sup> の焼結体とした際に、その電気容量 (化成電圧が 20V の CV 値) が 80~240kCV/g の範囲で、且つ CV 保持率が 57% 以上である。本発明のニオブ粉末の製造方法は、用いるフッ化ニオブ酸カリウムについて、600°C で加熱して発生した水の量からカールフィッシャー法で求めたときの含有水分量が 1000ppm 以下である。

WO 2004/037470 A1

## 明細書

ニオブ粉末およびその製造方法、並びにそれを用いた固体電解コンデンサ

## 技術分野

本発明は、ニオブ粉末およびその製造方法、並びにそれを用いた固体電解コンデンサに関する。

本出願は、日本国特許出願 2 0 0 2 - 3 0 6 7 2 5 号を基礎としており、その内容を本明細書に組み込む。

## 背景技術

近年、小型で高容量の固体コンデンサとして用いられているタンタルコンデンサは、携帯情報端末や携帯電話などを主要な用途として、大幅にその使用量を伸ばしてきた。しかし、そのアノード電極の原料となるタンタル粉末は、フッ化タンタル酸カリウムを還元して得られるが、フッ化タンタル酸カリウムの原料となる鉱石の供給が安定的に得られないという不安から、タンタル粉末と近い特性を有し、原料供給の面でも安定なニオブ粉末を用いた固体コンデンサの開発が進められている。

ニオブ粉末を製造する方法としては、タンタル粉末の製造方法と同様の方法が、新規設備を必要としないなどの点から有力であると考えられた。例えば、フッ化タンタル酸カリウムなどのタンタルを含有する金属塩を希釈塩中で還元して、タンタル粉末を生成させる方法がある（還元法）。

しかしながら、フッ化タンタル酸カリウムと異なり、ニオブを含有するフッ化ニオブ酸カリウムなどの金属塩は結晶が不安定で、還元反応において装置の腐食が激しく、不純物が多く混入してしまうという問題がある。

また、還元法以外の製造方法として酸化物還元法、粉碎法が挙げられる。これらの方法により得られる金属粉末は、還元法により得られる金属粉末に比べ、不純物の混入が少なく、特に酸化物還元法では高純度粉末が提供された（特開昭 6

2-278210号公報参照)。

しかしながら、酸化物還元法による粉末では、粒子密度が大きく、結晶粒子間距離が短いため、高電圧で化成すると、酸化膜の成長で細孔が閉塞し高電圧化成によるCV値の低下が大きいという問題がある。また、酸化物還元法による粉末は、アノード電極とする際に含浸率の低下による容量達成率の低下や、ESR（等価直列抵抗）が大きくなるという問題があり、このことはタンタルに比べて化成電圧当たりの酸化膜厚が大きいニオブでは、その粉末をコンデンサ原料に用いた場合の影響が大きい。

また、粉砕法による粉末では、還元法による粉末のような珊瑚状の二次粒子が得られないため、焼結体の細孔分布を制御するためのポラスな（熱）凝集粒を製造することが困難である。

#### 発明の開示

そこで、本発明者らは、還元法による高純度化を鋭意研究した結果、フッ化ニオブ酸カリウムに含まれる水分の影響を取り除くこと、あるいは還元剤の添加方法を工夫することによって、高純度のニオブ粉末を得ることができることを見出した。そして、この方法によるニオブ粉末は、比較的高電圧で化成しても細孔が閉塞することなく、電気特性に優れたニオブコンデンサの製造が可能であることを更に見出し、本発明を完成した。

即ち、本発明のニオブ粉末は、密度が $3.15 \sim 3.9 \text{ g/cm}^3$ の焼結体とした際に、その電気容量（化成電圧が20VのCV値）が $80 \sim 240 \text{ kCV/g}$ の範囲で、且つCV保持率が57%以上である。

また、前記電気容量が $80 \text{ kCV/g}$ 以上 $120 \text{ kCV/g}$ 未満の範囲で、CV保持率が84%以上であることが好ましい。

また、前記電気容量が $120 \text{ kCV/g}$ 以上 $160 \text{ kCV/g}$ 未満の範囲で、CV保持率が75%以上であることが好ましい。

また、前記電気容量が $160 \text{ kCV/g}$ 以上 $240 \text{ kCV/g}$ 以下の範囲で、CV保持率が57%以上であることが好ましい。

また、前記焼結体の水銀圧入法で測定された全細孔のうち、直径  $0.11\mu\text{m}$  以上の細孔が 90 vol% 以上であることが好ましい。

また、前記ニオブ粉末は、ニッケル、鉄、クロムの合計量が 100 ppm 以下で、ナトリウム、カリウム、マグネシウムの合計量が 100 ppm 以下であることが好ましい。

本発明のニオブ粉末の製造方法は、フッ化ニオブ酸カリウムを希釈塩中で還元して、ニオブ粉末を生成させる段階を含み、用いるフッ化ニオブ酸カリウムは、 $600^{\circ}\text{C}$  で加熱して発生した水の量からカールフィッシャー法で求めたときの含有水分量が、1000 ppm 以下である。

また、上記希釈塩が、 $700^{\circ}\text{C}$  で加熱して発生した水の量からカールフィッシャー法で求めた含有水分量が 500 ppm 以下のフッ化カリウムであることが好ましい。

また、還元反応系における水分量を、得られるニオブ粉末に対して 9300 ppm 以下に制御することが好ましい。

本発明のニオブ粉末の製造方法は、フッ化ニオブ酸カリウムを希釈塩中で還元してニオブ粉末を生成させる方法において、予め反応容器に還元剤を還元反応における化学量論的当量の 1～20% 投入する段階と、次いで、フッ化ニオブ酸カリウム、還元剤の順にそれぞれ規定量（反応当量）添加することを繰り返して反応させる段階とを含む。

本発明の焼結体は、上記ニオブ粉末から形成されることを特徴とする。

本発明のコンデンサ用アノード電極は、上記ニオブ粉末から形成され、比漏れ電流（We t 測定値）が  $4\text{ nA/CV}$  以下であることを特徴とする。

本発明のニオブコンデンサは、上記コンデンサ用アノード電極を有することを特徴とする。

#### 図面の簡単な説明

図 1 は製造例 7～9 で得られた焼結体ペレットのポア分布図を示す。

## 発明を実施するための最良の形態

本発明のニオブ粉末は、密度が  $3.15 \sim 3.9 \text{ g/cm}^3$  の焼結体とした際に、その電気容量（化成電圧が  $20 \text{ V}$  の  $\text{CV}$  値）が  $80 \sim 240 \text{ kCV/g}$  の範囲で、且つ  $\text{CV}$  保持率が  $57\%$  以上である。即ち、本発明のニオブ粉末は、焼結体とした後に、 $50 \text{ V}$  のような比較的高電圧で化成した場合においても、その  $\text{CV}$  値の低下が抑制されたコンデンサ原料として好適なものといえる。 $\text{CV}$  保持率が  $57\%$  未満の場合、 $50 \text{ V}$  の化成電圧で化成した場合の  $\text{CV}$  値の低下が大きく、好ましくない。

なお、本明細書において、単に  $\text{CV}$  値と記載されているものは、化成電圧が  $20 \text{ V}$  のものを指し、 $\text{CV}$  保持率とは下記数式（I）で示されるものとする。

$$\text{CV 保持率 (\%)} = \frac{\text{化成電圧 } 50 \text{ V のときの電気容量 (CV50V)}}{\text{化成電圧 } 20 \text{ V のときの電気容量 (CV20V)}} \times 100 \quad (\text{I})$$

本発明のニオブ粉末は、焼結体とした際に、水銀圧入法で測定した全細孔のうち、直径  $0.11 \mu\text{m}$  以上の細孔（ポア）が占める割合が  $90 \text{ vol\%}$  以上であることが好ましい。このように、ポア分布を制御することにより、 $50 \text{ V}$  のような比較的高電圧で化成しても、酸化物還元法により得られるニオブ粉末に比べて、高  $\text{CV}$  値及び高  $\text{CV}$  保持率を達成することができる。即ち、従来のニオブ粉末では、高電圧で化成すると細孔（ポア）が閉塞しやすくなるため  $\text{CV}$  値が低下するが、特に  $1 \mu\text{m}$  以下の細孔を有する金属粉末において、この高電圧の化成に伴う  $\text{CV}$  値の低下を抑制するためには、そのポア分布を制御することが重要である。

また、化成電圧当たりの酸化膜の厚さ（化成係数）は、タンタルに比べてニオブのほうが大きい。酸化膜が大きくなるほど、細孔が閉塞しやすくなり、 $\text{CV}$  値の低下を招く恐れがあるため、ポア分布を制御することは、ニオブ粉末から得られる焼結体の高  $\text{CV}$  保持率を達成するために重要である。

以下、本発明のニオブ粉末を用いて、密度が  $3.15 \sim 3.9 \text{ g/cm}^3$  の焼結体とした際に、その電気容量（化成電圧が  $20 \text{ V}$  の  $\text{CV}$  値）を  $80 \sim 120 \text{ k}$

CV/g、120~160kCV/g、160~240kCV/gの3段階に分けた場合のポア分布について具体的に説明する。

CV値が80以上120kCV/g未満の場合は、CV保持率が84%以上であることが好ましい。このようなCV保持率を達成するためには、特に全細孔のうちの90 vol%以上が0.27  $\mu$ m以上にあり、ピーク値が0.73~0.43  $\mu$ mの範囲にあるように、ポア分布を制御することが好ましい。

CV値が120以上160kCV/g未満の場合は、CV保持率が75%以上であることが好ましい。このようなCV保持率を達成するためには、特に全細孔のうちの90 vol%以上が0.22  $\mu$ m以上にあり、ピーク値が0.58~0.29  $\mu$ mの範囲にあるように、ポア分布を制御することが好ましい。

CV値が160以上240kCV/g以下の場合は、CV保持率が57%以上であることが好ましい。このようなCV保持率を達成するためには、特に全細孔のうちの90 vol%以上が0.11  $\mu$ m以上にあり、ピーク値が0.39~0.11  $\mu$ mの範囲にあるように、ポア分布を制御することが好ましい。

また、本発明のニオブ粉末は、ニッケル、鉄、クロムの合計量が100 ppm以下で、ナトリウム、カリウム、マグネシウムの合計量が100 ppm以下であることが好ましい。このような不純物の混入の少ないニオブ粉末によれば、電気特性に優れたコンデンサとすることができる。

このようなニオブ粉末の製造方法としては、600℃で加熱して発生した水の量からカールフィッシャー法で求めた場合、含有水分量が1000 ppm以下であるフッ化ニオブ酸カリウムを原料として、これを希釈塩中で還元してニオブ粉末を生成させる。例えば、反応容器内面をニッケル材質とした反応容器中に希釈塩を投入し、反応温度に昇温した後、還元剤、含有水分量が1000 ppm以下のフッ化ニオブ酸カリウムの順にそれぞれを規定量加えることを繰り返すことによって還元反応を行い、ニオブ粉末を製造することができる（逆転法）。

原料であるフッ化ニオブ酸カリウムに1000 ppmを超える水分が含有されていると、反応を行うための反応容器とこれらの水分が反応してしまい、反応容器に由来するニッケル、鉄、クロム等の不純物が混入してしまう恐れがある。従

って、これをアノード電極の原料に使用した場合、コンデンサの性能を低下させてしまう。

なお、カールフィッシャー法とは、水の定量用試薬であるカールフィッシャー試薬を使用して、水の量を求める方法であり、カールフィッシャー試薬とは、ヨウ素と二酸化硫黄とピリジンとを、 $I_2 : SO_2 : \text{ピリジン} = 1 : 3 : 10$ （モル比）となるように混合した試薬である。この試薬中の  $I_2$  1 モルと  $H_2O$  1 モルとが反応することを利用して、水を溶解させたアルコールなどの被検溶液をカールフィッシャー試薬で滴定することより、被検溶液中の水の量を精度よく求めることができる。

滴定の終点の確認は、視覚法のほかに異種金属電位差滴定法、定電圧分極電流滴定法等の方法により行うことができる。

フッ化ニオブ酸カリウムの含有水分量は、フッ化ニオブ酸カリウムの合成過程、即ちニオブのフッ酸溶液に塩化カリウムを添加し、フッ化ニオブ酸カリウムを合成する際のフッ酸濃度を適正化することによって低減することができる。

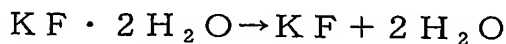
また、このようにして得られたフッ化ニオブ酸カリウムは、大気中で昇温することにより水分が除去されるが、この際の温度が  $190^\circ\text{C}$  を超えると酸素が取り込まれ、原料としては不適當である。そのため、 $190^\circ\text{C}$  以下の温度で乾燥することにより、結晶性の安定性を維持したまま水分を除去できる。

更に、減圧加熱乾燥することが好ましく、例えば、テフロン（登録商標）ライニングを施した真空容器中で、 $100^\circ\text{C}$  程度で  $2\text{ kPa}$  以下に減圧加熱乾燥することによって、より水分を低減させたフッ化ニオブ酸カリウムを得ることができる。

本発明のニオブ粉末の製造方法において使用される希釈塩としては、フッ化カリウム、塩化カリウム、塩化ナトリウム及びこれらの混合物等が挙げられる。また、希釈塩としてフッ化カリウムを用いた場合、その含有水分量が、 $700^\circ\text{C}$  で加熱して発生した水の量からカールフィッシャー法で求めた場合、 $500\text{ ppm}$  以下であることが好ましい。フッ化カリウムに  $500\text{ ppm}$  を超える水分が含有されていると、上記と同様の理由から、ニッケル、鉄、クロム等の不純物が混入

してしまう恐れがある。従って、これをアノード電極の原料に使用した場合、コンデンサの性能を低下させてしまう。

また、フッ化カリウムは、その合成過程で生成する  $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  が下記反応式で示すように分解し、フッ化水素を乖離する。従って、フッ化カリウムを希釈塩として用いる場合は、このように乖離するフッ化水素について、フッ化カリウム合成時の析出条件と、乾燥条件とを改良することで、結晶水として含まれる水分を低減することができる。



更に、このようにして得られるフッ化カリウムを空気を送りながら  $130^\circ\text{C}$  程度まで昇温することにより、フッ化カリウム中の含有水分量を  $500 \text{ ppm}$  以下まで低減できる。

また、還元反応の反応系内における水分量が、得られるニオブ粉末に対して、 $9300 \text{ ppm}$  以下に制御されることが好ましい。このように、反応系中の水分量を制御することによって、不純物の混入が少ない、コンデンサ原料として好適なニオブ粉末を得ることができる。

本発明のニオブ粉末の製造方法において使用される還元剤としては、ナトリウム、カルシウム等のアルカリ金属やアルカリ土類金属、これらの水素化物等が挙げられる。また、還元剤の添加方法としては、特に制限はなく、例えば、原料であるフッ化ニオブ酸カリウム、還元剤の順でそれぞれ規定量添加することを繰り返す方法（正転法）、及び還元剤、フッ化ニオブ酸カリウムの順でそれぞれ規定量添加することを繰り返す方法（逆転法）などが挙げられる。

また、上記以外のニオブ粉末の製造方法としては、予め反応容器に還元剤を還元反応における化学量論的当量の  $1 \sim 20\%$ 、より好ましくは  $5\% \sim 15\%$  投入して、次いで、フッ化ニオブ酸カリウム、還元剤の順にそれぞれ規定量（反応当量）添加することを繰り返す方法（半逆転法）がある。

例えば、反応容器内面をニッケル材質とした反応容器中に希釈塩を投入し、反応温度に昇温した後、還元剤を還元反応における化学量論的当量の  $10\%$  投入す



る。次いで、フッ化ニオブ酸カリウム、還元剤の順にそれぞれを規定量加えることを繰り返すことによって還元反応を行い、ニオブ粉末を製造することができる。

このようなニオブ粉末の製造方法によれば、正転法のように、原料となるフッ化ニオブ酸カリウムの含有水分量を予め低減させるといった前処理を施さなくても、反応容器に由来する鉄、クロム、ニッケルなどの重金属不純物の混入が少なく、更に逆転法でみられるナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属の増大を抑制した、コンデンサ原料として適したニオブ粉末を得ることができる。なお、半逆転法に用いられる希釈塩や還元剤の具体例としては、上述したものと同様のものが適用される。

このようにして得られるニオブ粉末に対して、熱凝集、脱酸素、徐酸化安定化処理等の前処理を行った後、この粉末をプレス成形などで成形した後、これを焼結して焼結体を製造する。

熱凝集は、ニオブ粉末を加熱して凝集させ、比較的粒径の大きな2次粒子とするために行うものであって、通常、真空中800～1400℃で、0.5～2時間程度加熱して行う。熱凝集の前には、ニオブ粉末に振動を与えながら、粉末全体が均一に濡れる量の水や、リン又はホウ素を含む水溶液を添加する予備凝集を行ってもよい。

次いで、熱凝集で得られたケーキ状の粉体を大気中または不活性ガス中で解砕した後、マグネシウム等の還元剤を加え、粒子中の酸素と還元剤とを反応させる脱酸素と、その後の冷却中に不活性ガス中に空気を導入してニオブ粉末の徐酸化安定化処理を順次行った後、粉末中に残留しているマグネシウム、酸化マグネシウム等の還元剤由来の物質を酸洗浄して除去する。

このようにして熱凝集、脱酸素、徐酸化安定化処理を行ったニオブ粉末に、バインダーとして3～5質量%程度のショウノウ( $C_{10}H_{16}O$ )等を加えてプレス成形し、次いで、1000～1400℃で0.3～1時間加熱して焼結し、焼結体を製造する。

この多孔質焼結体をアノード電極として使用する場合には、ニオブ粉末を成形する前に、この粉末中にリード線を埋め込んでプレス成形し、焼結して、リード

線を一体化させる。そして、これを化成酸化して、固体電解コンデンサ用のアノード電極とする。

このようにして製造されたアノード電極は、比漏れ電流（W e t 値）が  $4 \text{ nA} / \text{CV}$  以下で漏れ電流が少なく、電解コンデンサの陽極体として好適に用いることができる。

更に、公知の方法で二酸化マンガ、酸化鉛や導電性高分子等の固体電解質層、グラファイト層、銀ペースト層を多孔質焼結体上に順次形成し、ついで、その上に陰極端子をハンダ付けなどで接続した後、樹脂外被を形成することにより固体コンデンサが得られる。

#### （実施例）

以下、本発明を具体的な例を用いて説明する。

##### （製造例 1）

反応容器内面をニッケル材質とした反応容器中に、希釈塩としてフッ化カリウムと塩化カリウムとを規定量投入し、反応温度まで昇温してから、フッ化ニオブ酸カリウム、ナトリウムの順で、それぞれを規定量添加することを繰り返すことで還元反応を行い、ニオブ粉末を製造した。

ここで使用したフッ化ニオブ酸カリウムは、カールフィッシャー法による  $60^{\circ}\text{C}$  までの測定値で  $4000 \text{ ppm}$  であった。

また、フッ化カリウムと塩化カリウムの含有水分量は、カールフィッシャー法による  $700^{\circ}\text{C}$  までの測定値でそれぞれ  $500 \text{ ppm}$ 、 $50 \text{ ppm}$  であった。

また、還元反応の反応系内における水分量は、得られるニオブ粉末量に換算して、 $16100 \text{ ppm}$  であった。

このようにして得られたニオブ粉末を後工程まで処理した結果、ニッケル不純物のみで  $150 \text{ ppm}$  であった。

##### （製造例 2）

反応容器内面をニッケル材質とした反応容器中に、希釈塩としてフッ化カリウムと塩化カリウムとを規定量投入し、反応温度まで昇温してから、フッ化ニオブ酸カリウム、ナトリウムの順で、それぞれを規定量添加することを繰り返すこと

で還元反応を行い、ニオブ粉末を製造した。

ここで使用したフッ化ニオブ酸カリウムは、カールフィッシャー法による60℃までの測定値で1000ppmであった。

また、フッ化カリウムと塩化カリウムの含有水分量は、カールフィッシャー法による700℃までの測定値でそれぞれ1000ppm、50ppmであった。

また、還元反応の反応系内における水分量は、得られるニオブ粉末量に換算して、14700ppmであった。

このようにして得られたニオブ粉末を後工程まで処理した結果、ニッケル不純物のみで125ppmであった。

#### (製造例3)

反応容器内面をニッケル材質とした反応容器中に、希釈塩としてフッ化カリウムと塩化カリウムを規定量投入し、反応温度まで昇温してから、フッ化ニオブ酸カリウム、ナトリウムの順でそれぞれを規定量添加することを繰り返すことで還元反応を行い、ニオブ粉末を製造した。

ここで使用したフッ化ニオブ酸カリウムは、テフロン（登録商標）ライニングを施した容器中で、100℃、2kPaで減圧加熱乾燥したものを用い、大気中に曝すことなく反応容器へ投入した。減圧加熱乾燥処理したフッ化ニオブ酸カリウムの含有水分量は、カールフィッシャー法による600℃までの測定値で1000ppmであった。

また、希釈塩であるフッ化カリウムと塩化カリウムの含有水分量は、カールフィッシャー法による700℃までの測定値で、それぞれ500ppm、50ppmであった。

また、還元反応の反応系内における水分量は、得られるニオブ粉末量に換算して、9300ppmとなるようにフッ化ニオブ酸カリウムを供給した。

このようにして得られたニオブ粉末を後工程まで処理した結果、鉄、クロム、ニッケル不純物の合計値が60ppm、ナトリウム、カリウム、マグネシウムの合計値が50ppmであった。

#### (製造例4)

反応容器内面をニッケル材質とした反応容器中に、希釈塩としてフッ化カリウムと塩化カリウムを規定量投入し、反応温度まで昇温してから、フッ化ニオブ酸カリウムを規定量投入する前に、ナトリウムを還元反応における化学量論的当量の5%を供給した。フッ化ニオブ酸カリウム、ナトリウムの順で、それぞれを規定量添加することを繰り返すことで還元反応を行い、ニオブ粉末を製造した。

ここで使用したフッ化ニオブ酸カリウムの含有水分量は、カールフィッシャー法による600℃までの測定値で4000ppmであった。

また、希釈塩であるフッ化カリウムと塩化カリウムの含有水分量は、カールフィッシャー法による700℃までの測定値で、それぞれ500ppm、50ppmであった。

また、還元反応の反応系内における水分量が、得られるニオブ粉末量に換算して、16100ppmとなるように、フッ化ニオブ酸カリウムを供給した。

このようにして得られたニオブ粉末を後工程まで処理した結果、鉄、クロム、ニッケル不純物の合計値が60ppm、ナトリウム、カリウム、マグネシウムの合計値が60ppmであった。

#### (製造例5)

反応容器内面をニッケル材質とした反応容器中に、希釈塩としてフッ化カリウムと塩化カリウムを規定量投入し、反応温度まで昇温してから、フッ化ニオブ酸カリウム、ナトリウムの順で、それぞれを規定量添加することを繰り返すことで還元反応を行い、ニオブ粉末を製造した。

ここで使用したフッ化ニオブ酸カリウムは、合成時における乾燥方法を適正化することにより、その含有水分量は、カールフィッシャー法による600℃までの測定値で1000ppmであった。

また、希釈塩であるフッ化カリウムと塩化カリウムの含有水分量は、カールフィッシャー法による700℃までの測定値で、それぞれ500ppm、50ppmであった。

また、還元反応の反応系内における水分量は、得られるニオブ粉末量に換算して、9300ppmとなるように、フッ化ニオブ酸カリウムを供給した。

このようにして得られたニオブ粉末を後工程まで処理した結果、鉄、クロム、ニッケル不純物の合計値が60 ppm、ナトリウム、カリウム、マグネシウムの合計値が50 ppmであった。

(製造例6)

反応容器内面をニッケル材質とした反応容器中に、希釈塩としてフッ化カリウムと塩化カリウムを規定量投入し、反応温度まで昇温してから、フッ化ニオブ酸カリウムを規定量投入する前に、ナトリウムを還元反応における化学量論的当量の5%を供給した。次いで、フッ化ニオブ酸カリウム、ナトリウムの順で、それぞれ規定量添加することを繰り返すことで還元反応を行い、ニオブ粉末を製造した。

ここで使用したフッ化ニオブ酸カリウムは、テフロン（登録商標）ライニングを施した容器中で、100℃、2 kPaで減圧加熱乾燥したものをを用い、大気中に曝すことなく反応容器へ投入した。減圧加熱乾燥処理したフッ化ニオブ酸カリウムの含有水分量は、カールフィッシャー法による600℃までの測定値で1000 ppmであった。

また、希釈塩であるフッ化カリウムと塩化カリウムの含有水分量は、カールフィッシャー法による700℃までの測定値で、それぞれ500 ppm、50 ppmであった。

また、還元反応の反応系内における水分量は、得られるニオブ粉末量に換算して、9300 ppmとなるように、フッ化ニオブ酸カリウムを供給した。

このようにして得られたニオブ粉末を後工程まで処理した結果、鉄、クロム、ニッケル不純物の合計値が50 ppm、ナトリウム、カリウム、マグネシウムの合計値が50 ppmであった。

製造例1では、含有水分量が1000 ppmを超えたフッ化ニオブ酸カリウムを原料として用いたため、得られたニオブ粉末中のニッケル不純物が多く、コンデンサ原料としては不適であった。

製造例2では、含有水分量が1000 ppmのフッ化ニオブ酸カリウムを原料として用いたため、得られたニオブ粉末中のニッケル不純物は、製造例1で得ら

れたニオブ粉末より少ないものの、希釈塩として用いたフッ化カリウムの含有水分量が高いため、コンデンサ原料としては不適であった。

製造例 3 では、含有水分量を低減させたフッ化ニオブ酸カリウムと、含有水分量が少ない希釈塩とを用いているため、得られたニオブ粉末は、不純物が少なく、コンデンサ原料に適していた。

製造例 4 では、含有水分量が 1 0 0 0 p p m を超えたフッ化ニオブ酸カリウムを用いているものの、その還元方法として半逆転法を採用したため、得られたニオブ粉末は、不純物が少なく、コンデンサ原料に適していた。

製造例 5 では、フッ化ニオブ酸カリウム合成時の乾燥を適正化することによって、含有水分量が低減されたフッ化ニオブ酸カリウムと含有水分量の少ない希釈塩を用いたため、得られたニオブ粉末は、不純物が少なく、コンデンサ原料に適していた。

製造例 6 では、含有水分量を低減させたフッ化ニオブ酸カリウムと、含有水分量が少ない希釈塩とを用い、更に、その還元方法として半逆転法を採用したため、得られたニオブ粉末は、その不純物量が製造例 3 ～ 5 で得られたニオブ粉末より少なく、コンデンサ原料に好適であった。

(製造例 7)

反応容器内面をニッケル材質とした反応容器中に、希釈塩としてフッ化カリウムと塩化カリウムを各 2 0 k g 投入し、8 5 0 ℃まで昇温した後、ナトリウム 1 0 g を供給した。

次いで、窒素雰囲気下で、フッ化ニオブ酸カリウム 2 6 0 g、ナトリウム 1 0 0 g の順で添加することを繰り返すことにより還元反応を行って、ニオブ粉末を製造した。なお、ここで使用したフッ化ニオブ酸カリウムは、テフロン（登録商標）ライニングを施した容器中で、1 0 0 ℃、2 k P a で減圧加熱乾燥したものを、大気中に曝すことなく反応容器へ投入した。

減圧加熱乾燥処理をしたフッ化ニオブ酸カリウムの含有水分量は、カールフィッシャー法による 6 0 0 ℃までの測定値で 1 0 0 0 p p m であった。また、希釈塩であるフッ化カリウムと塩化カリウムの含有水分量は、カールフィッシャー法

による700℃までの測定値で、それぞれ250 ppm、50 ppmであった。フッ化ニオブ酸カリウムの供給量の合計は12 kgとし、反応系中の全含有水分量は、得られるニオブ粉末量で換算して、4900 ppmとなるようにした。

このようにして得られたニオブ粉末を1200℃で真空熱処理を行った後、脱酸素処理を行った。なお、このニオブ粉末のBET比表面積、鉄、クロム、ニッケル不純物量、及びナトリウム、カリウム、マグネシウム不純物量を表1に示す。

表1

|      | BET比表面積<br>(m <sup>2</sup> /g) | 鉄<br>(ppm) | クロム<br>(ppm) | ニッケル<br>(ppm) | ナトリウム<br>(ppm) | カリウム<br>(ppm) | マグネシウム<br>(ppm) |
|------|--------------------------------|------------|--------------|---------------|----------------|---------------|-----------------|
| 製造例7 | 1.15                           | 5          | 8            | 12            | 2              | 8             | 12              |
| 製造例8 | 1.61                           | 14         | 21           | 13            | 2              | 17            | 1               |
| 製造例9 | 2.35                           | 5          | 26           | 5             | 8              | 43            | 1               |

製造例7で得られたニオブ粉末0.5 gを5.0 mmφでGD 3.0 g/cm<sup>3</sup>でプレスし、1200℃で焼結すると、焼結密度が3.22 g/cm<sup>3</sup>の焼結体ペレットが得られた。

この焼結体ペレットのポア分布を図1に、これを20 Vで化成したときのCV値、比漏れ電流値、50 Vで化成したときのCV値、並びにCV保持率を表2に示す。

表2

|      | 電気容量<br>(化成電圧20 V) | 比漏れ電流値<br>(nA/CV) | 電気容量<br>(化成電圧50 V) | CV保持率<br>(%) |
|------|--------------------|-------------------|--------------------|--------------|
| 製造例7 | 104 kCV/g          | 2.64              | 94 kCV/g           | 90           |
| 製造例8 | 133 kCV/g          | 3                 | 114 kCV/g          | 86           |
| 製造例9 | 104 kCV/g          | 3.57              | 128 kCV/g          | 76           |

なお、測定条件は以下の通りである。

(ペレット)  $0.5 \text{ g} \times 5.0 \text{ mm} \phi \text{ GD} = 3.0 \text{ g} / \text{cc}$

(化成)  $0.01 \text{ vol} \% \text{ H}_3\text{PO}_4$ 、 $90^\circ\text{C}$ 、 $120 \text{ min}$ 、 $60 \text{ mA} / \text{g}$

(測定)  $\text{CV} : 30.5 \text{ vol} \% \text{ H}_2\text{SO}_4$ 、 $25^\circ\text{C}$ 、 $120 \text{ Hz}$ 、 $\text{Bias}$   
 $1.5 \text{ V}$ 、 $\text{LC} : 10 \text{ vol} \% \text{ H}_3\text{PO}_4$ 、 $25^\circ\text{C}$ 、 $14.0 \text{ V}$ 、 $3 \text{ min}$

(製造例 8)

反応容器内面をニッケル材質とした反応容器中に、希釈塩としてフッ化カリウムと塩化カリウムを各  $25 \text{ kg}$  投入し、 $850^\circ\text{C}$  まで昇温した後、ナトリウム  $10 \text{ g}$  を供給した。

次いで、窒素雰囲気下で、フッ化ニオブ酸カリウム  $260 \text{ g}$ 、ナトリウム  $100 \text{ g}$  の順で添加することを繰り返すことにより還元反応を行って、ニオブ粉末を製造した。なお、ここで使用したフッ化ニオブ酸カリウムは、テフロン（登録商標）ライニングを施した容器中で、 $100^\circ\text{C}$ 、 $2 \text{ kPa}$  で減圧加熱乾燥したものを、大気中に曝すことなく反応容器へ投入した。

減圧加熱乾燥処理をしたフッ化ニオブ酸カリウムの含有水分量は、カールフィッシャー法による  $600^\circ\text{C}$  までの測定値で  $1000 \text{ ppm}$  であった。また、希釈塩であるフッ化カリウムと塩化カリウムの含有水分量は、カールフィッシャー法による  $700^\circ\text{C}$  までの測定値で、それぞれ  $250 \text{ ppm}$ 、 $50 \text{ ppm}$  であった。フッ化ニオブ酸カリウムの供給量の合計は  $6 \text{ kg}$  とし、反応系中の全含有水分量は、得られるニオブ粉末量で換算して、 $7400 \text{ ppm}$  となるようにした。

このようにして得られたニオブ粉末を  $1100^\circ\text{C}$  で真空熱処理を行った後、脱酸素処理を行った。なお、このニオブ粉末の  $\text{BET}$  比表面積、鉄、クロム、ニッケル不純物量、及びナトリウム、カリウム、マグネシウム不純物量を表 1 に示す。

製造例 8 で得られたニオブ粉末  $0.5 \text{ g}$  を  $5.0 \text{ mm} \phi$  で  $\text{GD} 3.0 \text{ g} / \text{cm}^3$  でプレスし、 $1200^\circ\text{C}$  で焼結すると、焼結密度が  $3.37 \text{ g} / \text{cm}^3$  の焼結体ペレットが得られた。

この焼結体ペレットのポア分布を図 1 に、これを  $20 \text{ V}$  で化成したときの  $\text{CV}$  値、比漏れ電流値、 $50 \text{ V}$  で化成したときの  $\text{CV}$  値、並びに  $\text{CV}$  保持率を表 2 に示す。



## (製造例 9)

反応容器内面をニッケル材質とした反応容器中に、希釈塩としてフッ化カリウムを 4 kg と塩化カリウムを 36 kg 投入し、800℃まで昇温した後、ナトリウム 10 g を供給した。

次いで、窒素雰囲気下で、フッ化ニオブ酸カリウム 260 g、ナトリウム 10 g の順で添加することを繰り返すことにより還元反応を行って、ニオブ粉末を製造した。なお、ここで使用したフッ化ニオブ酸カリウムは、テフロン（登録商標）ライニングを施した容器中で、100℃、2 kPa で減圧加熱乾燥したものをを用い、大気中に曝すことなく反応容器へ投入した。

減圧加熱乾燥処理をしたフッ化ニオブ酸カリウムの含有水分量は、カールフィッシャー法による 600℃までの測定値で 1000 ppm であった。また、希釈塩であるフッ化カリウムと塩化カリウムの含有水分量は、カールフィッシャー法による 700℃までの測定値で、それぞれ 250 ppm、50 ppm であった。フッ化ニオブ酸カリウムの供給量の合計は 12 kg とし、反応系中の全含有水分量は、得られるニオブ粉末量で換算して、4000 ppm となるようにした。

このようにして得られたニオブ粉末を 1100℃で真空熱処理を行った後、脱酸素処理を行った。なお、このニオブ粉末の BET 比表面積、鉄、クロム、ニッケル不純物量、及びナトリウム、カリウム、マグネシウム不純物量を表 1 に示す。

製造例 9 で得られたニオブ粉末 0.5 g を 5.0 mm  $\phi$  で GD 3.0 g/cm<sup>3</sup> でプレスし、1200℃で焼結すると、焼結密度が 3.57 g/cm<sup>3</sup> の焼結体ペレットが得られた。

この焼結体ペレットのポア分布を図 1 に、これを 20 V で化成したときの CV 値、比漏れ電流値、50 V で化成したときの CV 値、並びに CV 保持率を表 2 に示す。

製造例 7～9 で得られたニオブ粉末は、いずれも不純物が少なく、コンデンサ原料に適したものであった。

また、製造例 7 で得られたニオブ粉末を用いて焼結体とした際に、化成電圧 20 V での電気容量が 104 kCV/g で、CV 保持率が 90% (>84%) であ

ったため、電気特性に優れていることが判明した。

また、製造例 8 で得られたニオブ粉末を用いて焼結体とした際に、化成電圧 20 V での電気容量が  $133 \text{ kCV/g}$  で、CV 保持率が 86 % ( $> 75 \%$ ) であったため、電気特性に優れていることが判明した。

また、製造例 9 で得られたニオブ粉末を用いて焼結体とした際に、化成電圧 20 V での電気容量が  $169 \text{ kCV/g}$  で、CV 保持率が 76 % ( $> 57 \%$ ) であったため、電気特性に優れていることが判明した。

#### 産業上の利用可能性

本発明のニオブ粉末の製造方法は、フッ化ニオブ酸カリウムに含まれる水分の影響を取り除くこと、あるいは予め反応容器中に還元剤を化学量論的当量の 1 ~ 20 % 加えておくことにより、不純物の少ない、高純度のニオブ粉末を得ることができる。

また、このニオブ粉末から形成される焼結体では、そのポア分布が制御されるため、高電圧で化成しても細孔が閉塞することなく、化成電圧 20 V の CV 値が  $80 \sim 240 \text{ kCV/g}$  の範囲で、CV 保持率が 57 % 以上となる。

従って、本発明のニオブ粉末から製造されたニオブコンデンサは、電気特性に優れ、工業的に非常に有益なものである。

## 請求の範囲

1. 密度が  $3.15 \sim 3.9 \text{ g/cm}^3$  の焼結体とした際に、その電気容量（化成電圧が  $20 \text{ V}$  の  $\text{CV}$  値）が  $80 \sim 240 \text{ kCV/g}$  の範囲で、且つ  $\text{CV}$  保持率が  $57\%$  以上であるニオブ粉末。
2. 前記電気容量が  $80 \text{ kCV/g}$  以上  $120 \text{ kCV/g}$  未満の範囲で、 $\text{CV}$  保持率が  $84\%$  以上である請求項 1 記載のニオブ粉末。
3. 前記電気容量が  $120 \text{ kCV/g}$  以上  $160 \text{ kCV/g}$  未満の範囲で、 $\text{CV}$  保持率が  $75\%$  以上である請求項 1 記載のニオブ粉末。
4. 前記電気容量が  $160 \text{ kCV/g}$  以上  $240 \text{ kCV/g}$  以下の範囲で、 $\text{CV}$  保持率が  $57\%$  以上である請求項 1 記載のニオブ粉末。
5. 前記焼結体の水銀圧入法で測定された全細孔のうち、直径  $0.11 \mu\text{m}$  以上の細孔が  $90 \text{ vol}\%$  以上であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載のニオブ粉末。
6. ニッケル、鉄、クロムの合計量が  $100 \text{ ppm}$  以下で、ナトリウム、カリウム、マグネシウムの合計量が  $100 \text{ ppm}$  以下である請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載のニオブ粉末。
7. ニオブ粉末の製造方法であって、  
フッ化ニオブ酸カリウムを希釈塩中で還元して、ニオブ粉末を生成させる段階を含み、  
前記フッ化ニオブ酸カリウムは、 $600^\circ\text{C}$  で加熱して発生した水の量からカールフイッシャー法で求めたときの含有水分量が  $1000 \text{ ppm}$  以下であるニオブ

粉末の製造方法。

8. 前記希釈塩が、700℃で加熱して発生した水の量からカールフィッシャー法で求めた含有水分量が500ppm以下のフッ化カリウムである請求項7記載のニオブ粉末の製造方法。

9. 前記還元反応系における水分量を、得られるニオブ粉末に対して9300ppm以下に制御する請求項7又は8に記載のニオブ粉末の製造方法。

10. フッ化ニオブ酸カリウムを希釈塩中で還元して、ニオブ粉末を生成させる方法において、

予め反応容器に還元剤を還元反応における化学量論的当量の1～20%投入する段階と、

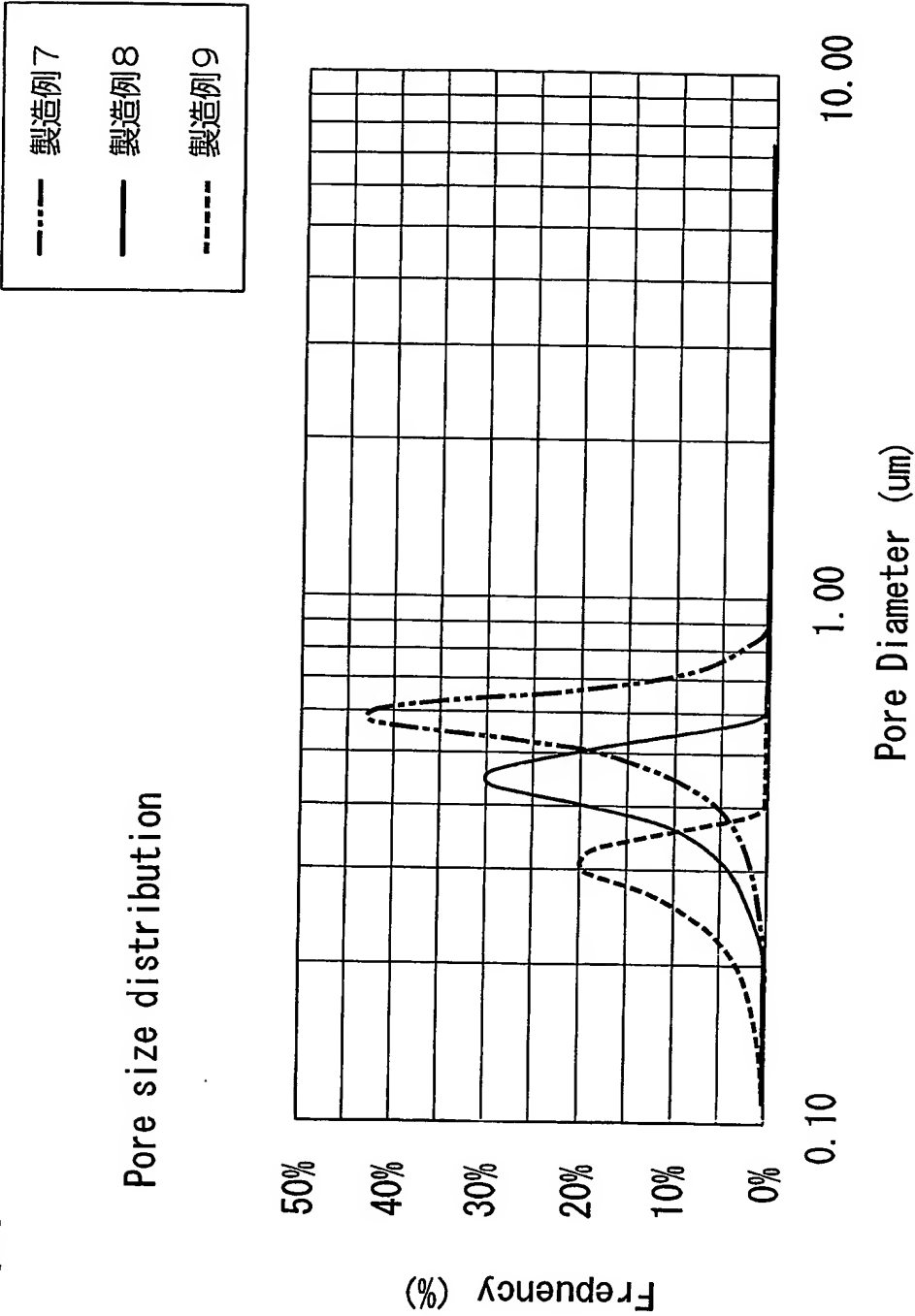
次いで、フッ化ニオブ酸カリウム、還元剤の順にそれぞれ規定量（反応当量）添加することを繰り返して反応させる段階とを含むニオブ粉末の製造方法。

11. 請求項1～6のいずれかに記載のニオブ粉末から形成される焼結体。

12. 請求項1～6のいずれかに記載のニオブ粉末から形成され、比漏れ電流（We t 測定値）が4nA/CV以下であるコンデンサ用アノード電極。

13. 請求項12に記載のコンデンサ用アノード電極を有する固体電解コンデンサ。

図 1



10/532357

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13491

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl.<sup>7</sup> B22F9/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl.<sup>7</sup> B22F9/24Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                   | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| Y         | EP 1291100 A (Cabot Supermetals Kabushiki Kaisha),<br>31 May, 2001 (31.05.01),<br>& JP 2001-345238 A | 1-13                  |
| Y         | US 5234491 A (Cabot Corp.),<br>10 August, 1993 (10.08.93),<br>& JP 05-508686 A                       | 1-13                  |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

|   |  |
|---|--|
| * Special categories of cited documents:  | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone   |
| "E" earlier document but published on or after the international filing date  | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "&" document member of the same patent family  |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  |  |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed  |  |

Date of the actual completion of the international search  
17 November, 2003 (17.11.03)Date of mailing of the international search report  
02 December, 2003 (02.12.03)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP 03/13491

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl<sup>7</sup> B22F9/24

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl<sup>7</sup> B22F9/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2002年

日本国登録実用新案公報 1994-2002年

日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|-----------------------------------|------------------|
|                 | 次頁参照                              |                  |

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口書による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17.11.03

国際調査報告の発送日

02.12.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山本 一正

4 K

7 4 5 4

電話番号 03-3581-1101 内線 6729

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |   |                  |
|-----------------------|---|------------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*       | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示   | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
| Y                     | EP 1 2 9 1 1 0 0 A (Cabot Supermetals K.K.)<br>2 0 0 1 . 0 5 . 3 1<br>& J P 2 0 0 1 - 3 4 5 2 3 8 A | 1 - 1 3          |
| Y                     | US 5 2 3 4 4 9 1 A (Cabot Corporation)<br>1 9 9 3 . 0 8 . 1 0<br>& J P 0 5 - 5 0 8 6 8 6 A          | 1 - 1 3          |